

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243650
 (43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.CI.

H01G 4/12

(21)Application number : 11-042538

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1999

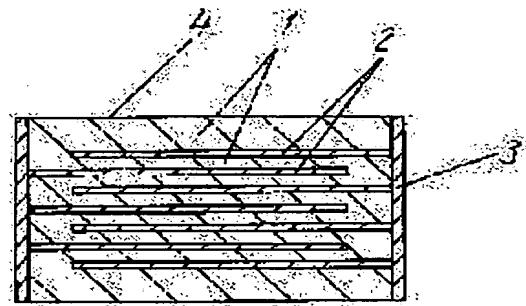
(72)Inventor : NISHIMURA TSUTOMU
 MIDO YUJI
 TAI NOBUYUKI
 TOMIOKA SATOSHI

(54) MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure connection between inner electrodes and terminal electrodes at the same time with the manufacturing of a large capacitance multilayer ceramic capacitor of thin layer and high lamination in which inner structural defects are excluded, and to realize high reliability.

SOLUTION: Inner electrodes 2 of a capacitor element, constituted of ceramic dielectric formed by baking at a high temperature, is formed by using a thin film forming method or an electroless plating method. The mean thickness after baking is at least 0.3 μ m and at most 1.0 μ m. In terminal electrode layers 3 of the capacitor element, the same metallic component as that of the inner electrodes 2 is used as the main component. The terminal electrode layers 3 are baked simultaneously as with the baking of the capacitor element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The stacked type ceramic condenser which the average thickness after baking is 0.5 micrometers or more 1.5 micrometers or less, and uses the metal component as an internal electrode layer with the same terminal electrode of this capacitor element as a principal component by forming the internal electrode layer of the capacitor element which consists of a ceramic dielectric by screen printing or gravure, and is calcinated by a capacitor element and coincidence.

[Claim 2] The stacked type ceramic condenser which the average thickness after baking is 0.3 micrometers or more 1.0 micrometers or less, and uses the metal component as an internal electrode layer with the same terminal electrode of this capacitor element as a principal component by forming the internal electrode layer of the capacitor element which consists of a ceramic dielectric by the thin film forming method, and is calcinated by a capacitor element and coincidence.

[Claim 3] The stacked type ceramic condenser which the average thickness after baking is 0.3 micrometers or more 1.0 micrometers or less, and uses the metal component as an internal electrode layer with the same terminal electrode of this capacitor element as a principal component by forming the internal electrode layer of the capacitor element which consists of a ceramic dielectric by the electroless deposition method, and is calcinated by a capacitor element and coincidence.

[Claim 4] Claims 1 and 2 whose internal electrodes are nickel, or the stacked type ceramic condenser of any one publication of three.

[Claim 5] Claims 1 and 2 formed with the mineral constituent which the terminal electrode used nickel powder as the principal component, and added the symbiosis ground of the dielectric materials of an element assembly and this presentation as an additive in 50 or less % of the weight of the range 5% of the weight or more, and the paste which comes to knead an organic binder and a solvent at least, or the stacked type ceramic condenser of any one publication of three.

[Claim 6] It is formed by screen printing or gravure. The dielectric layer to which the average thickness after baking is formed by the 0.5-micrometer or more an internal electrode layer, the thin film forming method, or an electroless deposition method 1.5 micrometers or less, and the thickness after baking uses 0.3-micrometer or more an internal electrode layer and barium titanate 1.0 micrometers or less as a principal component The non-sintered stacked type ceramic condenser with which it comes to carry out the number-of-layers laminating of the request is produced. After carrying out desiccation hardening of the non-sintered stacked type ceramic condenser at the temperature of 200 degrees C or less among atmospheric air, The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser which bevels, degreasers after making the end face of a non-sintered stacked type ceramic condenser which performed the beveling apply and dry terminal electrode paste, and is calcinated further.

[Claim 7] It is formed by screen printing or gravure. The dielectric layer to which the average thickness after baking is formed by the 0.5-micrometer or more an internal electrode layer, the thin film forming method, or an electroless deposition method 1.5 micrometers or less, and the thickness after baking uses 0.3-micrometer or more an internal electrode layer and barium titanate 1.0 micrometers or less as a principal component The non-sintered stacked type ceramic condenser with which it comes to carry out the number-of-layers laminating of the request is produced. Desiccation hardening of the non-sintered stacked type ceramic condenser is carried out at the temperature of 200 degrees C or less among atmospheric air. The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser which performs beveling, degreasers the stacked type ceramic condenser which beveled non-sintered [formed / terminal electrode], and is further calcinated after making the end face apply and dry terminal electrode paste.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Even if a dielectric layer follows this invention on carrying out thin layer quantity lamination and an internal electrode layer carries out lamination, it relates to the stacked type ceramic condenser which can fully take connection between an internal electrode and an external electrode, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an electrode and dielectric materials are constituted in the shape of a layer, and are unified by the ceramic production technique and it solidifies, as for a stacked type ceramic condenser, small and a mass thing are obtained. Since an electrode is furthermore built in, a magnetic-induction component shows the engine performance which was excellent also in the RF application few. Moreover, since a chip mold does not have lead wire, direct attachment is possible in the case of component mounting, the demand to the formation of small lightweight of electronic equipment is also matched, and development will be expected increasingly from now on.

[0003] On the other hand, aluminum electrolysis, tantalum electrolysis, an organic film, etc. are raised from the classification in the quality of the material of a capacitor, and it is in those all and rivalry from the capacitor range of a stacked type ceramic condenser. The future demands to such a laminating ceramic condenser are a miniaturization, large-capacity-izing, and low-pricing.

[0004] a miniaturization -- receiving -- a chip configuration -- 3.2mmx1.6mm to 2.0mmx1.25mm, and 1.6mmx0.8mm -- further -- 1.0mmx0.5 mm and 0.6mmx0.3mm -- ** -- the measure to say is made.

[0005] Base-metal-izing an internal electrode is performed about low-pricing. In the mass article it is unrefined from a thin layer quantity laminating especially, the ratio of the internal electrode ingredient cost occupied to a production cost is very high, and base-metal-izing of an internal electrode, especially nickel(nickel)-ization are progressing splendidly.

[0006] If it turns to large capacity-ization, the measure for realizing expansion of current and the capacity region as a stacked type ceramic condenser and the same capacity in a smaller configuration is advanced energetically, and a raise in the dielectric constant of dielectric materials, high lamination, and the lamination of a dielectric layer are effective means.

[0007] The lamination of a dielectric layer is especially the most effective approach, when it is going to obtain the biggest possible capacity within a standard size. Therefore, many measures are made from the method-of-construction side.

[0008] Next, in carrying out the thin layer quantity lamination of the dielectric layer, existence of an internal electrode serves as an important key. Many dielectric layers which have an internal electrode are accumulated, and the stacked type ceramic condenser is having structure where the internal electrode was pulled out by turns by the end face of a layered product as already known well. Namely, it becomes the form which carried out parallel connection in the direction of a laminating, and the more the number of laminatings increases, the more acquisition capacity can be enlarged.

[0009] However, since a stacked type ceramic condenser takes the above-mentioned structure, an internal electrode cannot be formed in the whole surface. That is, the margin of constant width is needed by the reason nil why it is the same also between the internal electrode layers which need the margin of the constant width for securing insulation between an element assembly side face and an internal electrode, and are pulled out by the end face with opposite element assembly end face and its end face. Therefore, originally in the part in which an internal electrode layer exists, and the part not existing, thickness will differ. In practice, although the thickness of an internal electrode layer will be absorbed by compression of a dielectric layer, when a dielectric layer carries out lamination, it cannot fully be absorbed at the time of a laminating press, but causes a poor laminating

at it. Therefore, in order to realize lamination of a dielectric layer, lamination also of the internal electrode layer must be carried out to coincidence.

[0010] About the lamination of an internal electrode layer, the approach of forming an internal electrode in JP,1-42809,A etc. by the thin film forming method is indicated, for example. Moreover, the approach of forming an internal electrode layer by the electroless deposition method is indicated by JP,6-232000,A.

[0011] Next, the conventional configuration of the terminal electrode of a stacked type ceramic condenser is explained.

[0012] When it is the stacked type ceramic condenser with which Pd of noble metals is used as an internal electrode, in order to obtain an internal electrode layer and an electric flow, it is common after element assembly baking that the paste for terminal electrodes (external electrode) which uses Ag as a principal component can be burned at the temperature of 600 to about 800 degrees C among air.

[0013] On the other hand, in the stacked type ceramic condenser which uses nickel of base metal as an internal electrode, Ag is hardly used as a terminal electrode. It is because Ag does not make nickel and an alloy, so it becomes impossible to obtain capacity.

[0014] Therefore, the method of a terminal electrode layer being burned in nitrogen-gas-atmosphere mind after baking using the nickel of an internal electrode layer and the copper paste with which an electric flow is obtained easily is taken. Therefore, the chipping of the angle of a product etc. is prevented and beveling for raising flexibility-proof ability is performed after baking.

[0015] After the terminal electrode layer formed by the aforementioned approach is able to be burned, a stacked type ceramic condenser is obtained by performing tinning for improving soldering nature, or pewter plating to a nickel-plating pan.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There are various items, such as electrical characteristics, thermal resistance, a mechanical strength, and dependability, in the engine performance requested from a stacked type ceramic condenser.

[0017] About internal structure defects, such as delamination and a crack, canceling mostly is possible by carrying out lamination of the internal electrode shown in the Prior art by the thin film forming method and the electroless deposition method.

[0018] However, about connection of electrical characteristics and the foreign news in division, it becomes difficult as an internal electrode layer carries out lamination. When Cu can be burned in nitrogen as a terminal electrode after baking, it is rare for terminal electrode formation to become the cause which causes the internal structure defect of an element assembly. However, it is hard to take an electric flow with an internal electrode, and there is a problem that the capacity as a design is not obtained. Generally, it has the temperature as low as 700 to 900 degrees C which can be burned in Cu, and is for fully not alloying with nickel of a thin internal electrode layer.

[0019] Moreover, the level difference produced with an internal electrode is not reduced by the lamination of an internal electrode to thin layer quantity lamination, but various methods of construction with which a level difference is fill uped are also indicated (for example, JP,1-179407,A, JP,1-208824,A, etc.).

[0020] However, they become complicated and have the problem of spoiling productivity greatly while the routing counter of these methods of construction increases. The method of construction that productivity is low about especially the high laminate with which free requires a man day is a big problem.

[0021] Furthermore, various methods of making it the thickness of the cash-drawer part to an end face become thick are also indicated from the thickness of the lap part of the internal electrode for obtaining capacity (for example, JP,6-231992,A etc.).

[0022] However, like [this method of construction] the method of construction which cancels the above-mentioned level difference, although the technical problem about connection of the inner foreign news is solvable, a routing counter increases, it becomes complicated and there is a problem of spoiling productivity greatly.

[0023] Without producing internal structure defects, such as delamination and a crack, even if a dielectric layer carries out thin layer quantity lamination, this invention can fully take connection of the inner foreign news, and aims at offering the stacked type ceramic condenser with which design capacity is obtained certainly, and its manufacture approach.

[0024]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the internal electrode layer of the capacitor element which consists of a ceramic dielectric is formed by screen printing or gravure, the average thickness after baking is 0.5 micrometers or more 1.5 micrometers or less, and this invention uses the metal component as an internal electrode layer with the same terminal electrode of this capacitor element as a

principal component, and is calcinated by a capacitor element and coincidence.

[0025]

[Embodiment of the Invention] The internal electrode layer of the capacitor element which consists of a ceramic dielectric is formed by screen printing or gravure, the average thickness after baking is 0.5 micrometers or more 1.5 micrometers or less, and invention according to claim 1 uses the metal component as an internal electrode layer with the same terminal electrode of this capacitor element as a principal component, and is calcinated by a capacitor element and coincidence.

[0026] Moreover, the internal electrode layer of the capacitor element which consists of a ceramic dielectric is formed by the thin film forming method, the average thickness after baking is 0.3 micrometers or more 1.0 micrometers or less, and invention according to claim 2 uses the metal component as an internal electrode layer with the same terminal electrode of this capacitor element as a principal component, and is calcinated by a capacitor element and coincidence.

[0027] Moreover, the internal electrode layer of the capacitor element which consists of a ceramic dielectric is formed by the electroless deposition method, the average thickness after baking is 0.3 micrometers or more 1.0 micrometers or less, and invention according to claim 3 uses the metal component as an internal electrode layer with the same terminal electrode of this capacitor element as a principal component, and is calcinated by a capacitor element and coincidence.

[0028] Moreover, claims 1 and 2 or the internal electrode of any one publication of three of invention according to claim 4 is nickel.

[0029] Moreover, invention according to claim 5 is formed with the mineral constituent to which claims 1 and 2 or the terminal electrode of any one publication of three used nickel powder as the principal component, and added the dielectric materials of an element assembly, and the symbiosis ground of this presentation in 50 or less % of the weight of the range 5% of the weight or more as an additive, and the paste which comes to knead an organic binder and a solvent at least.

[0030] Moreover, invention according to claim 6 is formed by screen printing or gravure. The dielectric layer to which the average thickness after baking is formed by the 0.5-micrometer or more an internal electrode layer, the thin film forming method, or an electroless deposition method 1.5 micrometers or less, and the thickness after baking uses 0.3-micrometer or more an internal electrode layer and barium titanate 1.0 micrometers or less as a principal component The non-sintered stacked type ceramic condenser with which it comes to carry out the number-of-layers laminating of the request is produced. After making the end face of a non-sintered stacked type ceramic condenser which performed beveling and performed the beveling after carrying out desiccation hardening of the non-sintered stacked type ceramic condenser at the temperature of 200 degrees C or less among atmospheric air apply and dry terminal electrode paste, it degreases and calcinates further.

[0031] Moreover, invention according to claim 7 is formed by screen printing or gravure. The dielectric layer to which the average thickness after baking is formed by the 0.5-micrometer or more an internal electrode layer, the thin film forming method, or an electroless deposition method 1.5 micrometers or less, and the thickness after baking uses 0.3-micrometer or more an internal electrode layer and barium titanate 1.0 micrometers or less as a principal component The non-sintered stacked type ceramic condenser with which it comes to carry out the number-of-layers laminating of the request is produced. After carrying out desiccation hardening of the non-sintered stacked type ceramic condenser at the temperature of 200 degrees C or less among atmospheric air and making the end face apply and dry terminal electrode paste, beveling is performed, the stacked type ceramic condenser which beveled non-sintered [formed / terminal electrode] is degreased, and it calcinates further.

[0032] Without producing internal structure defects, such as delamination and a crack, even if a dielectric layer carries out thin layer quantity lamination by the above configuration and manufacture approach, connection of the inner foreign news can fully be taken and it has an operation that design capacity is obtained certainly.

[0033] (Gestalt 1 of operation) The slurry which consists of the dielectric-materials powder of about 0.8 micrometers of mean diameters and the organic binder which use barium titanate as a principal component, and a plasticizer first was produced. The green sheet was fabricated on the PET film with the doctor blade method using the slurry. The thickness after desiccation of a green sheet was adjusted so that it might be set to about 5.5 micrometers. In addition, about 50-micrometer green sheet was also fabricated by the above-mentioned slurry after desiccation as a sheet for forming the vertical invalid layer at the time of a laminating.

[0034] Next, the electrode sheet for an imprint in which the desired internal electrode pattern was formed was produced with screen printing on the PET film using the conductive paste which uses nickel as a principal component. A conductive paste is not crawled in the front face of the PET film used here, and mold release processing with the sufficient detachability at the time of an electrode imprint is performed to it. The mean particle diameter of nickel powder used for the conductive paste is about 0.3 micrometers. 500 meshes and the stainless steel mesh of 3 micrometers of emulsion thickness were made into the start at the screen for printing,

and two or more sorts of versions were used so that various internal electrode thickness after baking could be changed. Moreover, the internal electrode thickness after baking was adjusted to the desired value also by diluting a conductive paste with a solvent.

[0035] A non-sintered stacked type ceramic condenser (it is henceforth indicated as a raw chip) is produced using the green sheet and the electrode sheet for an imprint which were prepared as mentioned above. In addition, work-piece size at the time of a laminating was set to 15cmx15cm. Therefore, the laminating of two or more raw chips will be carried out at once. The up-and-down invalid layer made it as three 50-micrometer sheets, and the dielectric layer made the configuration of the produced raw chip 250 layers. The laminating dealt with the dielectric sheet and the electrode sheet, while the PET film had been attached, and with the imprint method of construction, it repeated the imprint laminating until it became the aforementioned configuration. Imprint conditions were made into 85 degrees C and 100kg/cm². Then, the aggregate of the raw chip obtained by doing in this way is cut to the piece of an individual. The sectional view of a raw chip is shown in drawing 2. It has simplified about the number of laminatings, or the proportion. Here, 1 shows a dielectric layer and 2 shows the internal electrode.

[0036] The dimension of a raw chip was beforehand designed in consideration of sintering contraction so that it might become a 2.0mmx1.25mm (20125 types) configuration after baking.

[0037] After carrying out desiccation hardening of the raw chip produced as mentioned above at 200 degrees C among atmospheric air, the end face of a raw chip which performed beveling and performed the beveling was made to apply and dry terminal electrode paste. The weight reduction after desiccation hardening was about 3 to 4%. The 0.3-micrometer thing was used for nickel powder of terminal electrode paste like the internal electrode. Moreover, the addition of the symbiosis ground was made into 10 % of the weight. These mineral constituents and the vehicle which consists of ethyl cellulose as an organic binder prepared beforehand and an alpha-terpineol as a solvent were kneaded by 3 roll mills, and terminal electrode paste was obtained. The spreading thickness after desiccation of a terminal electrode layer is about 20 micrometers.

[0038] Next, by holding each 500 lots at a time the raw chip with a terminal electrode obtained by doing in this way at 400 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind for 4 hours, the debinder was carried out and this baking was performed by holding at 1300 degrees C in a hypoxia partial pressure ambient atmosphere further for 2 hours.

[0039] The sectional view of the stacked type ceramic condenser which applied and calcinated the terminal electrode to drawing 3 is simplified and shown. About the beveling part, the expression is omitted in drawing. Here, in a dielectric layer and 2, an internal electrode and 3 show a terminal electrode layer, and 4 shows [1] the raw chip after baking, respectively.

[0040] Spreading desiccation of the silver paste for external electrodes was carried out so that the whole terminal electrode section might be covered, and it burned to the sintered compact produced as mentioned above at 600 degrees C in atmospheric air at the belt furnace, and the 2nd terminal electrode layer was formed in it. Furthermore, the nickel layer and the solder layer were formed by performing plating for 45 minutes each with electrolysis plating on said 2nd terminal electrode layer, and ***** in nickel was obtained. The thickness of about 2 micrometers and pewter plating of the thickness of nickel plating was about 1 micrometer.

[0041] The sectional view of the stacked type ceramic condenser which uses as an internal electrode nickel produced as mentioned above by drawing 1 is simplified and shown. here -- 1 -- a dielectric layer and 2 -- in the 2nd terminal electrode layer and 6, a nickel-plating layer and 7 show a pewter deposit, and, as for an internal electrode and 3, 8 shows [a terminal electrode layer and 5] a stacked type ceramic condenser, respectively.

[0042] Various evaluations were performed using the sample produced as mentioned above. The stacked type ceramic condenser produced to (Table 1) was arranged and set with the internal electrode thickness after baking, and the evaluation result was also indicated. This invention of the lot which put * mark in (Table 1) is out of range, and it is indicated as an example of a comparison.

[0043] After not forming a terminal electrode, but beveling a sintered compact as an example of a comparison and applying and drying commercial Cu foreign news paste, what was able to be burned in 900-degree-C nitrogen-gas-atmosphere mind was prepared. In addition, same plating processing was performed also in Cu foreign news article.

[0044] Moreover, the lot which put # mark is what applied and calcinated terminal electrode paste, and it is prepared in order to check the internal structure at the time of calcinating only with an element assembly.

[0045] Next, evaluation criteria and the evaluation approach are explained. The internal structure defect checked the internal structure for what was chosen at random out of the produced stacked type ceramic condenser with the optical microscope after resin ***** and polish in the direction of L, and every 50 directions each of W. When polish was the direction of L, it was recommended and checked to two points, the location (edge) an

internal electrode begins to appear, and an element assembly center section. Moreover, in the case of the direction of W, it checked by two points, the location (edge) a counterelectrode begins to appear, and an element assembly center section. the result -- being the same (Table 1) -- it was shown. Moreover, when the thickness of the dielectric layer after baking was measured by this sample, it was about 3.5 micrometers.

[0046] Next, two kinds of approaches estimated the connection condition of an internal electrode and a terminal electrode. One observes a connection condition with an optical microscope, and it evaluates it qualitatively. In order to evaluate a internal structure defect as a sample for evaluation, what carried out [*****] was used in the direction of L. In addition, the evaluation location was used as the center section. Another side performed volumetry about 100 samples, and evaluated whether the capacity as a design would be obtained. And what has a low capacity was judged to be a capacity omission (for it to be indicated as C small painting) 10% or more to design capacity, and the rate was shown in Table 1 Inside.

[0047]

[Table 1]

外 部 No.	焼結後 内部電極 の平均厚 (μ m)	端子電極 の種類	内部構造欠陥			内部電極と端子電極 の接続性			備 考
			L方向		W方向	端部	中央部	定性的評価	
			端部	中央部	端部	端部	中央部	C小車	
#1	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-
#2	0.3	Cu	0/60	0/60	0/50	0/50	0/50	48/100	端子電極厚無し
#3	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	100/100	端子電極厚無し
#4	0.5	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	-	端子電極厚無し
#5	0.5	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	7/100	端子電極厚無し
#6	0.5	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	89/100	端子電極厚無し
#7	0.7	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	-	端子電極厚無し
#8	0.7	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	2/100	端子電極厚無し
#9	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	76/100	端子電極厚無し
#10	1.0	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	-	端子電極厚無し
#11	1.0	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/100	端子電極厚無し
#12	-	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	52/100	端子電極厚無し
#13	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	-	端子電極厚無し
#14	1.5	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/100	端子電極厚無し
#15	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	16/100	端子電極厚無し
#16	-	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	-	端子電極厚無し
#17	1.8	Ni	3/50	4/50	4/50	3/50	5/50	1/50	端子電極厚無し
#18	-	Cu	5/50	4/50	3/60	3/60	4/60	4/100	端子電極厚無し
#19	-	Ni	8/50	11/50	13/50	11/60	-	-	端子電極厚無し
#20	2.0	Cu	9/50	10/50	11/50	9/50	12/50	0/100	端子電極厚無し
#21	-	Ni	13/50	18/50	14/50	12/50	12/50	0/100	端子電極厚無し

[0048] By this invention, even if an internal electrode carries out lamination, an electric flow is obtained certainly

and can realize ***** in nickel with no internal structure defect, so that more clearly than the result of (Table 1). Moreover, also about the basis which carried out range limitation in the claim of this invention, it is clearer than (Table 1). That is, if internal electrode thickness becomes thinner than 0.5 micrometers, a continuity is not acquired by the internal electrode itself and the designed capacity cannot be obtained. Moreover, it is because a internal structure defect will occur irrespective of the existence of a terminal electrode when it becomes thicker than 1.5 micrometers.

[0049] In the gestalt of this operation, although screen printing was used as the formation approach of an internal electrode, it checked that the same effectiveness was acquired also in the gravure approach.

[0050] Furthermore, it does not restrict to a thing with a mean particle diameter of 0.3 micrometers about nickel powder for internal electrodes. However, when making lamination possible, thing at least 0.4 micrometers or less is desirable.

[0051] (Gestalt 2 of operation) By the same approach as the gestalt 1 of operation, the dielectric green sheet was produced first.

[0052] Next, the electrode layer was formed on the PET film by vacuum evaporationo. The approach prepares for the part used as an electrode layer the film for masks which has the predetermined pattern which prepared the hole, piles this up with the PET film as a substrate, and carries out insertion arrangement at a vacuum evaporation system. And heating evaporation of the nickel of the source of vacuum evaporationo was carried out, it vapor-deposited from the film for masks, and the electrode layer sheet which has a predetermined pattern on a PET film was produced.

[0053] The laminating ceramic condenser was hereafter produced by the approach same with having been shown in the gestalt 1 of operation, and same evaluation was performed. The result was shown in (Table 2). This invention of the lot which put * mark in (Table 2) is out of range, and it is indicated as an example of a comparison. Moreover, the lot which put # mark is what applied and calcinated terminal electrode paste, and it is prepared in order to check the internal structure at the time of calcinating only with an element assembly.

[0054]

[Table 2]

試験後 内部電極 の平均厚 (μ m)	内部電極 の種類	評価項目			備考		
		L方向	内部構造欠陥	W方向	内部電極と端子電極 の接続性	C小車	端子電極層無し
No.		端部	中央部	端部	中央部	定性評価	
#22	-	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-
*23	0.2	Ni	0/50	0/50	0/50	良	37/100
*24	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	100/100
#25	-	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-
26	0.3	Ni	0/50	0/50	0/50	良	5/100
*27	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	73/100
#28	-	0/60	0/60	0/60	0/60	-	-
29	0.5	Ni	0/50	0/50	0/50	良	0/100
*30	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	66/100
#31	-	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-
32	0.7	Ni	0/50	0/50	0/50	良	0/100
*33	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	49/100
#34	-	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-
35	1.0	Ni	0/50	0/50	0/50	良	0/100
*36	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	22/100
#37	-	3/50	3/50	7/50	6/50	-	-
*38	1.2	Ni	8/50	4/50	3/50	5/50	0/100
*39	Cu	8/50	7/60	4/60	6/50	不良	9/100
#40	-	17/50	12/50	16/60	12/60	-	-
*41	Ni	14/50	12/50	13/50	14/50	良	0/100
*42	Cu	15/50	12/50	17/50	15/50	良	0/100

[0055] By this invention, even if an internal electrode carries out lamination, an electric flow is obtained certainly and can realize ***** in nickel with no internal structure defect, so that more clearly than the result of (Table 2). Moreover, also about the basis which carried out range limitation in the claim of this invention, it is clearer than (Table 2). That is, if internal electrode thickness becomes thinner than 0.3 micrometers, a continuity is not acquired by the internal electrode itself and the designed capacity cannot be obtained. Moreover, it is because a internal structure defect will occur irrespective of the existence of a terminal electrode when it becomes thicker than 1.0 micrometers. Here, since it does not contain an organic component in an electrode layer in vacuum evaporationo, the thin layer limitation of an internal electrode has moved ***** to the thinner side at the lifting compared with the case of the gestalt 1 of operation at the time of baking of an element assembly because [pile]. Conversely, since it is hard to become mesh-like like [in case an internal electrode layer is screen-stencil] when it thickens, an up-and-down dielectric layer stops being able to put an internal electrode layer easily firmly through the mesh, and a internal structure defect becomes easy to happen.

[0056] In the gestalt of this operation, although vacuum evaporationo was used as the formation approach of an

internal electrode, it is also possible to use the sputtering method. Since especially vacuum deposition has the quick vapor rate, short-time formation of a metal membrane is possible, and although it is a desirable approach, since present fluctuation tends to take place when the ingredient of a metal membrane is an alloy system, it is desirable to use sputtering in this case.

[0057] Moreover, although how to use a mask was indicated about patterning of an internal electrode, it is also an effective means not to restrict to this approach, to vapor-deposit a metal membrane all over a PET film, to carry out patterning by etching after that, or to process the metal mold side of a press so that patterning can be carried out at the time of a laminating imprint.

[0058] (Gestalt 3 of operation) By the same approach as the gestalt 1 of operation, the dielectric green sheet was produced first.

[0059] Next, the electrode layer was formed on the PET film by electroless nickel plating. On the PET film with which mold release processing was performed, the approach prepares the mask which made the hole only for the part which contributes to an internal electrode in the shape of [predetermined] a pattern, and lays it on top of it with a film. Palladium activation liquid is applied from the mask side of a set of these two piled-up films, and activation is performed. Next, the internal electrode which consists of a metallic foil of nickel by the electroless nickel plating using the reducing agent of a hydrazine or a boron system was formed on the PET film.

[0060] The laminating ceramic condenser was hereafter produced by the approach same with having been shown in the gestalt 1 of operation, and same evaluation was performed. The result was shown in (Table 3). This invention of the lot which put * mark in (Table 3) is out of range, and it is indicated as an example of a comparison. Moreover, the lot which put # mark is what applied and calcinated terminal electrode paste, and it is prepared in order to check the internal structure at the time of calcinating only with an element assembly.

[0061]

[Table 3]

ロット No.	焼結後の 内部電極の 平均厚 (μm)	端子電極 の種類	内部構造欠陥			内部電極と端子電極 の接続性			備考
			L方向 端部	中央部	W方向 端部	中央部	定性的評価	C小車	
#43	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-	端子電極層無し
#44	0.2	Cu	0/50	0/50	0/60	0/50	不良	48/100	
#45	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	100/100	端子電極層無し
#46	0.3	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-	
#47	0.3	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	良	9/100	
#48	-	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	91/100	
#49	0.5	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-	端子電極層無し
50	0.5	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	良	3/100	
#51	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	74/100	端子電極層無し
#52	0.7	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-	
53	0.7	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	良	1/100	
#54	-	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	44/100	端子電極層無し
#55	1.0	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-	
56	1.0	Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	良	0/100	
#57	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	31/100	端子電極層無し
#58	1.2	Cu	0/50	0/50	2/50	5/50	-	-	
#59	1.2	Ni	0/50	4/50	3/50	5/50	良	0/100	
#60	-	Cu	7/50	7/50	9/50	5/50	不良	11/100	
#61	1.5	Ni	14/50	13/50	13/50	10/50	-	-	端子電極層無し
#62	1.5	Cu	18/50	11/50	13/50	12/50	良	0/100	
#63	-	Ni	16/60	14/60	14/50	13/50	良	2/100	

[0062] By this invention, even if an internal electrode carries out lamination, an electric flow is obtained certainly and can realize ***** in nickel with no internal structure defect, so that more clearly than the result of (Table 3). Moreover, also about the basis which carried out range limitation in the claim of this invention, it is clearer than (Table 3). That is, if internal electrode thickness becomes thinner than 0.3 micrometers, a continuity is not acquired by the internal electrode itself and the designed capacity cannot be obtained. Moreover, it is because a internal structure defect will occur irrespective of the existence of a terminal electrode when it becomes thicker than 1.0 micrometers. Here, the thin layer limitation of an internal electrode depends on the same reason [having moved to the thinner side compared with the case of the gestalt 1 of operation] as the case of the vacuum evaporation shown in the gestalt 2 of operation. Moreover, the same is said of the result at the time of thickening.

[0063] In the gestalt of this operation, although electroless deposition was performed where patterning of the configuration of an internal electrode is carried out, it is also an effective means not to restrict to this approach, to form a metal membrane by electroless deposition all over a PET film, to carry out patterning by etching after that, or to process the metal mold side of a press so that patterning can be carried out at the time of a

laminating imprint.

[0064] In the gestalten 1-3 of this operation, although the dielectric materials used as a dielectric layer were not indicated in detail, the reason is because this invention is not what receives limitation with a dielectric-materials presentation. However, when using nickel as an internal electrode layer, it cannot be overemphasized that a dielectric layer must be formed with the dielectric materials which have reducibility-proof.

[0065] If it furthermore adds, since this invention aims at the thin layer quantity laminate, as mean particle diameter of dielectric-materials powder, a thing 1 micrometer or less is desirable, and it is more more desirable still to use a thing 0.8 micrometers or less, when securing dependability.

[0066] Moreover, it faced producing the raw chip before baking, and the beveling process was performed before applying terminal electrode paste. However, even if it performed the beveling process after it carried out spreading desiccation of the terminal electrode, it checked that a problem did not arise.

[0067] Moreover, as terminal electrode paste, although **** used 10% of the weight of the thing, it checked that connectability with an internal electrode was securable from 5 % of the weight to 50 % of the weight. In addition, although the connectability with an internal electrode of the basis of range limitation is satisfactory at 5 or less % of the weight, an adhesive property with an element assembly is not acquired. Moreover, it is because connectability generates the problem that cannot fully secure but tandelta in electrical characteristics gets worse, at 50 % of the weight or more even if an internal electrode becomes thick.

[0068]

[Effect of the Invention] Without producing internal structure defects, such as delamination and a crack, by this invention, even if a dielectric layer carries out thin layer quantity lamination, connection of the inner foreign news can fully be taken and design capacity becomes possible [realizing the reliable stacked type ceramic condenser obtained certainly]. Simultaneously, the manufacture approach of this invention enables it to manufacture the above-mentioned stacked type ceramic condenser by the high yield easily.

[0069] Furthermore, by this invention, the small large capacity and low price which are the request of a commercial scene can be realized, as a result small lightweight-ization of electronic equipment can also be enabled.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the stacked type ceramic condenser in the gestalt of 1 operation of this invention

[Drawing 2] The sectional view of the raw chip before this baking

[Drawing 3] The sectional view of the stacked type ceramic condenser which applied and calcinated this terminal electrode layer

[Description of Notations]

- 1 Dielectric Layer
- 2 Internal Electrode
- 3 Terminal Electrode Layer
- 4 Raw Chip after Baking
- 5 2nd Terminal Electrode Layer
- 6 Nickel-Plating Layer
- 7 Pewter Deposit
- 8 Stacked Type Ceramic Condenser

[Translation done.]

先行技術①

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243650

(P2000-243650A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int. C1. 7

H01G 4/12

識別記号

355

364

F I

H01G

4/12

355

364

テーマコード*(参考)

5E001

審査請求 未請求 請求項の数 7

OL

(全11頁)

(21) 出願番号

特願平11-42538

(22) 出願日

平成11年2月22日(1999.2.22)

(71) 出願人

000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者

西村 勉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者

御堂 勇治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人

100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

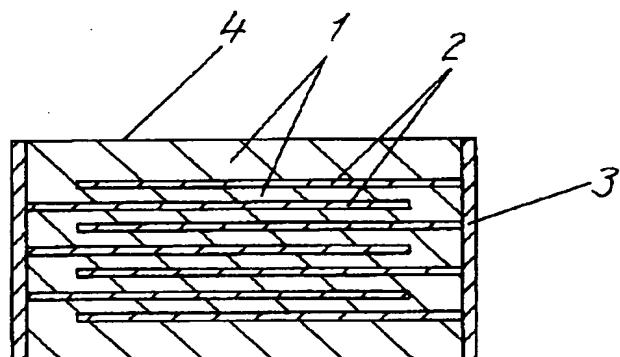
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】積層セラミックコンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 内部電極と端子電極の接続を確実に確保し、同時に、薄層高積層の大容量積層セラミックコンデンサを内部構造欠陥なく作製し、さらに高い信頼性を実現する。

【解決手段】 高温で焼成することにより形成されるセラミック誘電体からなるコンデンサ素子の内部電極2が、薄膜形成法あるいは無電解メッキ法により形成され、焼成後の平均厚みが0.3 μ m以上1.0 μ m以下であり、そのコンデンサ素子の端子電極層3が内部電極2と同じ金属成分を主成分とし、かつコンデンサ素子と一緒に焼成するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック誘電体からなるコンデンサ素子の内部電極層が、スクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により形成され、焼成後の平均厚みが0.5μm以上1.5μm以下であり、該コンデンサ素子の端子電極が内部電極層と同じ金属成分を主成分とし、かつコンデンサ素子と同時に焼成される積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】 セラミック誘電体からなるコンデンサ素子の内部電極層が、薄膜形成法により形成され、焼成後の平均厚みが0.3μm以上1.0μm以下であり、該コンデンサ素子の端子電極が内部電極層と同じ金属成分を主成分とし、かつコンデンサ素子と同時に焼成される積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】 セラミック誘電体からなるコンデンサ素子の内部電極層が、無電解メッキ法により形成され、焼成後の平均厚みが0.3μm以上1.0μm以下であり、該コンデンサ素子の端子電極が内部電極層と同じ金属成分を主成分とし、かつコンデンサ素子と同時に焼成される積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】 内部電極がニッケルである請求項1、2または3のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】 端子電極がニッケル粉末を主成分とし、添加物として素体の誘電体材料と同組成の共生地を5重量%以上50重量%以下の範囲で加えた無機成分と少なくとも有機バインダと溶剤を混練してなるペーストにより形成される請求項1、2または3のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】 スクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により形成され、焼成後の平均厚みが0.5μm以上1.5μm以下の内部電極層または薄膜形成法あるいは無電解メッキ法により形成され焼成後の厚みが0.3μm以上1.0μm以下の内部電極層とチタン酸バリウムを主成分とする誘電体層が、所望の層数積層されてなる未焼結積層セラミックコンデンサを作製し、その未焼結積層セラミックコンデンサを大気中200℃以下の温度で乾燥硬化させた後、面取りを行い、その面取りを行った未焼結積層セラミックコンデンサの端面に端子電極ペーストを塗布、乾燥させた後、脱脂し、さらに焼成する積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項7】 スクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により形成され、焼成後の平均厚みが0.5μm以上1.5μm以下の内部電極層または薄膜形成法あるいは無電解メッキ法により形成され焼成後の厚みが0.3μm以上1.0μm以下の内部電極層とチタン酸バリウムを主成分とする誘電体層が、所望の層数積層されてなる未焼結積層セラミックコンデンサを作製し、その未焼結積層セラミックコンデンサを大気中200℃以下の温度で乾燥硬化させ、その端面に端子電極ペーストを塗布、

乾燥させた後、面取りを行い、面取りを行った端子電極形成済未焼結積層セラミックコンデンサを脱脂し、さらに焼成する積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、誘電体層が薄層高積層化するに伴い、内部電極層が薄層化しても、内部電極と外部電極との接続が充分にとれる積層セラミックコンデンサおよびその製造方法に関するものである。

10 【0002】

【従来の技術】 積層セラミックコンデンサは、電極と誘電体材料とが層状に構成されているもので、セラミック作製技術により一体化、固体化されるため、小型、大容量のものが得られる。さらに電極が内蔵されるため、磁気誘導成分が少なく高周波用途にも優れた性能を示す。またチップ型はリード線がないため、部品実装の際直付けが可能で電子機器の小型軽量化への要求にもマッチし、今後益々発展が期待される。

【0003】 一方、コンデンサの材質における分類か

20 ら、アルミ電解、タンタル電解、有機フィルムなどが上げられ、積層セラミックコンデンサの容量範囲からそれらのすべてと競合関係にある。このような積層セラミックコンデンサに対する今後の要求は、小型化、大容量化、低価格化である。

【0004】 小型化に対しては、チップ形状が、3.2mm×1.6mmから2.0mm×1.25mmや1.6mm×0.8mmさらには、1.0mm×0.5mm、0.6mm×0.3mmへという取り組みがなされている。

30 【0005】 低価格化については、内部電極を卑金属化することが行われている。特に、薄層高積層からなる大容量品においては、生産コストに占める内部電極材料コストの比率が極めて高く、内部電極の卑金属化、特にニッケル(Ni)化が目覚しく進展している。

【0006】 大容量化に向けては、現在、積層セラミックコンデンサとしての容量域の拡大、同じ容量をより小型の形状で実現するための取組みが精力的に進められており、誘電体材料の高誘電率化、高積層化、誘電体層の薄層化が有効な手段である。

40 【0007】 とりわけ誘電体層の薄層化は、規格寸法内でできるだけ大きな容量を得ようとする時に最も有効な方法である。そのため工法面から多くの取組みがなされている。

【0008】 次に、誘電体層を薄層高積層化するに当たって、重要な鍵となるのが、内部電極の存在である。積層セラミックコンデンサは、既によく知られているように、内部電極を有する誘電体層が多数積み重ねられ、内部電極が積層体の端面に交互に引き出された構造をしている。すなわち、積層方向に並列接続した形となり、積層数が多くなるほど取得容量を大きくすることができる。

【0009】しかしながら、積層セラミックコンデンサは上記の構造をとるため、内部電極は全面に形成することができない。すなわち、素体側面と内部電極との間に絶縁性を確保するための一定幅のマージンを必要とし、また素体端面と、その端面とは反対の端面に引き出される内部電極層との間にも同じ理由で一定幅のマージンが必要となる。そのため、内部電極層の存在する部分と、存在しない部分では本来厚みが異なることとなる。実際は、積層プレス時に、内部電極層の厚みは、誘電体層の圧縮により吸収されることとなるが、誘電体層が薄層化した際には、充分に吸収することができず、積層不良の原因となる。そのため、誘電体層の薄層化を実現するには、同時に内部電極層も薄層化しなければならない。

【0010】内部電極層の薄層化については、例えば、特開平1-42809号などに薄膜形成法により内部電極を形成する方法が開示されている。また、内部電極層を無電解メッキ法により形成する方法が、特開平6-232000号に開示されている。

【0011】次に積層セラミックコンデンサの端子電極の従来構成について説明する。

【0012】内部電極として貴金属のPdが用いられている積層セラミックコンデンサの場合、素体焼成後、内部電極層と電気的導通を得るためにAgを主成分とする端子電極（外部電極）用ペーストが空気中600℃から800℃程度の温度で焼き付けられているのが一般的である。

【0013】一方、卑金属のNiを内部電極とする積層セラミックコンデンサにおいては、端子電極としてAgを用いることはほとんどない。なぜならばAgはNiと合金を作らないため容量を得ることができなくなるからである。

【0014】そのため、端子電極層を、内部電極層のニッケルと容易に電気的導通が得られる銅ペーストを用いて、焼成後に窒素雰囲気中で焼き付けるという方法がとられている。そのため、製品の角のチッピングなどを防止し、耐たわみ性能を上げるための面取りは、焼成後に行われる。

【0015】前記の方法によって形成された端子電極層を焼き付けた後、ニッケルメッキさらにはんだ付け性を良くするためのスズメッキあるいはハンドルメッキを施すことにより、積層セラミックコンデンサが得られる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】積層セラミックコンデンサに要望される性能には電気的特性、耐熱性、機械的強度、信頼性など多岐にわたる項目がある。

【0017】デラミネーション、クラックなどの内部構造欠陥については、従来の技術において示した、内部電極を薄膜形成法や、無電解メッキ法により薄層化することにより、ほぼ解消することが可能である。

【0018】しかしながら、電気的特性、とりわけ内外電の接続については、内部電極層が薄層化するに従つて、困難となる。焼成後に端子電極としてCuを窒素中で焼き付ける場合、端子電極形成が素体の内部構造欠陥を引き起こす原因となることは少ない。しかしながら、内部電極との電気的導通がとりにくく、設計どおりの容量が得られないという問題がある。それは一般にCuを焼き付ける温度が700℃から900℃と低く、薄い内部電極層のNiと十分に合金化しないためである。

10 【0019】また、薄層高積層化に対して、内部電極によって生じる段差を、内部電極の薄層化により低減するのではなく、段差を埋める工法も種々開示されている（例えば、特開平1-179407号、特開平1-208824号など）。

【0020】しかしながら、これらの工法は工程数が増えると共に、煩雑となり、生産性を大きく損なうという問題が有る。特に、ただでさえ工数のかかる高積層品については、生産性が低いという工法は大きな問題である。

20 【0021】さらに、容量を得るための内部電極の重なり部分の厚みより、端面への引出し部分の厚みが厚くなるようにする方法も種々開示されている（例えば、特開平6-231992号など）。

【0022】しかしながらこの工法も、前述の段差を解消する工法と同様に、内外電の接続についての課題は解決できるが、工程数が増え煩雑となり、生産性を大きく損なうという問題が有る。

30 【0023】本発明は、誘電体層が薄層高積層化しても、デラミネーション、クラックなどの内部構造欠陥を生じること無く、かつ内外電の接続が充分にとれ、設計容量が確実に得られる積層セラミックコンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0024】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、セラミック誘電体からなるコンデンサ素子の内部電極層が、スクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により形成され、焼成後の平均厚みが0.5μm以上1.5μm以下であり、該コンデンサ素子の端子電極が内部電極層と同じ金属成分を主成分とし、かつコンデンサ素子と同時に焼成されるものである。

【0025】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の発明は、セラミック誘電体からなるコンデンサ素子の内部電極層が、スクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により形成され、焼成後の平均厚みが0.5μm以上1.5μm以下であり、該コンデンサ素子の端子電極が内部電極層と同じ金属成分を主成分とし、かつコンデンサ素子と同時に焼成されるものである。

【0026】また、請求項2に記載の発明は、セラミック誘電体からなるコンデンサ素子の内部電極層が、薄膜

形成法により形成され、焼成後の平均厚みが0.3μm以上1.0μm以下であり、該コンデンサ素子の端子電極が内部電極層と同じ金属成分を主成分とし、かつコンデンサ素子と一緒に焼成されるものである。

【0027】また、請求項3に記載の発明は、セラミック誘電体からなるコンデンサ素子の内部電極層が、無電解メッキ法により形成され、焼成後の平均厚みが0.3μm以上1.0μm以下であり、該コンデンサ素子の端子電極が内部電極層と同じ金属成分を主成分とし、かつコンデンサ素子と一緒に焼成されるものである。

【0028】また、請求項4に記載の発明は、請求項1, 2または3のいずれか一つに記載の内部電極がニッケルであるものである。

【0029】また、請求項5に記載の発明は、請求項1, 2または3のいずれか一つに記載の端子電極がニッケル粉末を主成分とし、添加物として素体の誘電体材料と同組成の共生地を5重量%以上50重量%以下の範囲で加えた無機成分と少なくとも有機バインダと溶剤を混練してなるペーストにより形成されるものである。

【0030】また、請求項6に記載の発明は、スクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により形成され、焼成後の平均厚みが0.5μm以上1.5μm以下の内部電極層または薄膜形成法あるいは無電解メッキ法により形成され焼成後の厚みが0.3μm以上1.0μm以下の内部電極層とチタン酸バリウムを主成分とする誘電体層が、所望の層数積層されてなる未焼結積層セラミックコンデンサを作製し、その未焼結積層セラミックコンデンサを大気中200°C以下の温度で乾燥硬化させた後、面取りを行い、その面取りを行った未焼結積層セラミックコンデンサの端面に端子電極ペーストを塗布、乾燥させた後、脱脂し、さらに焼成するものである。

【0031】また、請求項7に記載の発明は、スクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により形成され、焼成後の平均厚みが0.5μm以上1.5μm以下の内部電極層または薄膜形成法あるいは無電解メッキ法により形成され焼成後の厚みが0.3μm以上1.0μm以下の内部電極層とチタン酸バリウムを主成分とする誘電体層が、所望の層数積層されてなる未焼結積層セラミックコンデンサを作製し、その未焼結積層セラミックコンデンサを大気中200°C以下の温度で乾燥硬化させ、その端面に端子電極ペーストを塗布、乾燥させた後、面取りを行い、面取りを行った端子電極形成済未焼結積層セラミックコンデンサを脱脂し、さらに焼成するものである。

【0032】以上の構成および製造方法により誘電体層が薄層高積層化しても、デラミネーション、クラックなどの内部構造欠陥を生じること無く、かつ内外電の接続が充分にとれ、設計容量が確実に得られるという作用を有するものである。

【0033】(実施の形態1) まず、チタン酸バリウムを主成分とする平均粒径約0.8μmの誘電体材料粉末

と有機バインダと可塑剤からなるスラリーを作製した。そのスラリーを用いて、ドクターブレード法によりPETフィルム上にグリーンシートを成形した。グリーンシートの乾燥後の厚みは約5.5μmになるように調節した。なお、積層時の上下無効層を形成するためのシートとして、上記のスラリーで乾燥後約50μmのグリーンシートも成形した。

【0034】次に、PETフィルム上に、ニッケルを主成分とする導電性ペーストを用い、スクリーン印刷法に

10 より、所望の内部電極パターンを形成した転写用電極シートを作製した。ここで使用したPETフィルムの表面には、導電性ペーストをはじかず、かつ電極転写時の剥離性がよい離型処理が施されている。導電性ペーストに使用したNi粉末の平均粒径は約0.3μmである。印刷用スクリーンには500メッシュ、乳剤厚3μmのステンレスメッシュをはじめとし、焼成後の内部電極厚みを種々変えられるように複数種の版を使用した。また、導電性ペーストを溶剤で希釈することによっても、焼成後の内部電極厚みを所望の値に調整した。

【0035】以上のようにして準備したグリーンシートおよび転写用電極シートを用いて、未焼結積層セラミックコンデンサ(以後、生チップと示す)を作製する。なお、積層時のワークサイズは15cm×15cmとした。そのため、複数個の生チップを一度に積層することとなる。作製した生チップの構成は、上下の無効層が50μmシート3枚、誘電体層が250層とした。積層は誘電体シート、電極シート共、PETフィルムが付いたまま取り扱い、転写工法により、前記の構成になるまで、転写積層を繰り返した。転写条件は85°C、100kg/cm²とした。その後、このようにして得られた生チップの集合体を個片に切断する。図2に生チップの断面図を示す。積層数や寸法比については簡略化している。ここで、1は誘電体層を、2は内部電極を示している。

【0036】生チップの寸法は、焼成後に2.0mm×1.25mm(20125タイプ)の形状になるようにあらかじめ焼結収縮を考慮して設計した。

【0037】以上のようにして作製した生チップを、大気中200°Cで乾燥硬化させた後、面取りを行い、その面取りを行った生チップの端面に端子電極ペーストを塗布、乾燥させた。乾燥硬化後の重量減少は約3から4%であった。端子電極ペーストのNi粉末には、内部電極と同様、0.3μmのものを用いた。また、共生地の添加量は10重量%とした。これらの無機成分と、あらかじめ調製しておいた有機バインダとしてのエチルセルロース、溶剤としてのα-テルピネオールからなるビヒクルとを三本ロールミルで混練し端子電極ペーストを得た。端子電極層の乾燥後の塗布厚みは約20μmである。

【0038】次にこのようにして得られた端子電極付きの生チップを各ロット500個ずつ窒素雰囲気中400

℃で4時間保持することにより脱バインダし、さらに低酸素分圧雰囲気中にて1300℃で2時間保持することにより本焼成を行った。

【0039】図3に端子電極を塗布して焼成した積層セラミックコンデンサの断面図を簡略化して示す。面取り部分については図において表現を省略している。ここで、1は誘電体層、2は内部電極、3は端子電極層、4は焼成後の生チップをそれぞれ示す。

【0040】以上のようにして作製した焼結体に、端子電極部分全体を覆うように外部電極用銀ペーストを塗布乾燥し、ベルト炉で大気中にて600℃で焼き付けを行い第2の端子電極層を形成した。さらに前記第2の端子電極層上にニッケル層およびはんだ層を、電解メッキ法にて各45分間メッキを行うことにより形成しNi内電積層セラミックコンデンサを得た。ニッケルメッキの厚みは約2μm、ハンダメッキの厚みは約1μmであった。

【0041】図1に上記のようにして作製されたNiを内部電極とする積層セラミックコンデンサの断面図を簡略化して示す。ここで、1は誘電体層、2は内部電極、3は端子電極層、5は第2の端子電極層、6はニッケルメッキ層、7はハンダメッキ層、8は積層セラミックコンデンサをそれぞれ示す。

【0042】以上のようにして作製した試料を用い種々の評価を行った。(表1)に作製した積層セラミックコンデンサを、焼成後の内部電極厚みによって整理し、あわせて評価結果も記載した。(表1)において*印を付けたロットは本発明の範囲外のものであり、比較例として記載したものである。

【0043】比較例としては、端子電極を形成せず、焼

結体を面取りした後、市販のCu外電ペーストを塗布、乾燥させた後、900℃窒素雰囲気中で焼き付けたものも用意した。なお、Cu外電品においても同様のメッキ処理を行った。

【0044】また#印を付けたロットは端子電極ペーストを塗布せず焼成したもので、素体だけで焼成した場合の内部構造を確認するために用意したものである。

【0045】次に、評価項目および評価方法について説明する。内部構造欠陥は、作製した積層セラミックコンデンサの中から無作為に選択したものをL方向とW方向に各50個ずつ樹脂埋めし、研磨の後、光学顕微鏡により内部構造の確認を行った。研磨はL方向であれば内部電極が見えはじめる位置(端部)と素体中央部の2点まですすめ確認した。またW方向の場合は対向電極が見えはじめる位置(端部)と素体中央部の2点で確認した。その結果を同じく(表1)に示した。また、同試料により焼成後の誘電体層の厚みを測定したところ約3.5μmであった。

【0046】次に内部電極と端子電極の接続状態については二通りの方法で評価を行った。ひとつは、接続状態を光学顕微鏡で観察し、定性的に評価したものである。評価用試料としては内部構造欠陥を評価するためにL方向に樹脂埋めしたものを用いた。なお、評価位置は中央部とした。もう一方は、試料100個について容量測定を行い、設計どおりの容量が得られているかを評価した。そして設計容量に対して10%以上容量が低いものを容量抜け(C小品と示す)と判断し、その割合を(表1)中に示した。

【0047】

【表1】

ロット No.	焼結後の 内部電極 平均厚 (μm)	端子電極 の種類	評価項目						備考	
			内部構造欠陥			内部電極と端子電極 の接続性				
			W方向	端部	中央部	端部	中央部	定性的評価		
#1	-	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-	-	C小車	
#2	0.3	Ni	0/60	0/50	0/50	0/50	0/50	良	端子電極無し	
#3		Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	48/100	
#4	-	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-	-	100/100	
#5	0.5	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	良	端子電極無し	
#6		Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	89/100	
#7	-	0/50	0/50	0/50	0/50	-	-	-	端子電極無し	
#8	0.7	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	良	2/100	
#9		Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	76/100	
#10	1.0	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	-	端子電極無し	
#11		Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	良	0/100	
#12		Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	52/100	
#13	1.5	Ni	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	-	端子電極無し	
#14		Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	良	0/100	
#15		Cu	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	不良	16/100	
#16	-	4/50	4/50	3/50	5/50	-	-	-	端子電極無し	
#17	1.8	Ni	3/50	4/50	2/50	1/50	1/50	良	0/100	
#18		Cu	5/50	4/50	3/50	3/50	3/50	-	4/100	
#19	-	8/50	11/50	13/50	11/50	-	-	-	端子電極無し	
#20	2.0	Ni	9/50	10/50	11/50	9/50	9/50	良	0/100	
#21		Cu	13/50	18/50	14/50	12/50	12/50	-	0/100	

【0048】(表1)の結果より明らかなように、本発明により、内部電極が薄層化しても電気的導通が確実に得られ、内部構造欠陥が皆無のN_i内電積層セラミックコンデンサを実現することができる。また本発明の請求項において範囲限定をした根拠についても、(表1)より明らかである。つまり、内部電極厚みが0.5 μm よりも薄くなると内部電極自体に連続性が得られず、設計した容量を得ることができない。また1.5 μm よりも厚くなると、端子電極の有無にかかわらず内部構造欠陥が発生することとなるからである。

【0049】本実施の形態においては、内部電極の形成

40 方法としてスクリーン印刷法を用いたが、グラビア印刷方法においても同様の効果が得られることを確認した。

【0050】さらに、内部電極用のN_i粉についても平均粒径0.3 μm のものに限るものではない。しかし、薄層化を可能にする上では、少なくとも0.4 μm 以下のものが望ましい。

【0051】(実施の形態2)まず実施の形態1と同様の方法で、誘電体グリーンシートを作製した。

【0052】次に、電極層を蒸着によりPETフィルム上に形成した。その方法は、電極層となる部分に穴を設けた所定のパターンを有するマスク用フィルムを用意

し、これを基板としてのP E T フィルムと重ねあわせて真空蒸着装置に挿入配置する。そして、蒸着源のニッケルを加熱蒸発させてマスク用フィルム上から蒸着し、P E T フィルム上に所定のパターンを有する電極層シートを作製した。

【0053】以下、実施の形態1に示したのと同様の方法で積層セラミックコンデンサを作製し、同様の評価を行った。その結果を(表2)に示した。(表2)において*

*で*印を付けたロットは本発明の範囲外のものであり、比較例として記載したものである。また#印を付けたロットは端子電極ペーストを塗布せず焼成したもので、素体だけで焼成した場合の内部構造を確認するために用意したものである。

【0054】

【表2】

ロット No.	焼結後の 内部電極 の平均厚 (μ m)	端子電極 の種類	評価項目			内部電極と端子電極 の接着性 の判定面 C/小屋	
			内部構造欠陥 W方向				
			端部 中央部	端部 中央部	端部 中央部		
#22	-	Ni	0/50	0/50	0/50	-	
*23	0.2	Cu	0/50	0/50	0/50	37/100	
*24	-	Ni	0/50	0/50	0/50	100/100	
#25	0.3	Cu	0/50	0/50	0/50	-	
26	-	Ni	0/50	0/50	0/50	5/100	
27	0.5	Cu	0/50	0/50	0/50	73/100	
#28	-	Ni	0/50	0/50	0/50	-	
29	0.5	Cu	0/50	0/50	0/50	0/100	
#30	-	Ni	0/50	0/50	0/50	66/100	
#31	0.7	Cu	0/50	0/50	0/50	-	
32	-	Ni	0/50	0/50	0/50	0/100	
#33	1.0	Cu	0/50	0/50	0/50	49/100	
#34	-	Ni	0/50	0/50	0/50	-	
35	1.2	Cu	0/50	0/50	0/50	0/100	
#36	-	Ni	0/50	0/50	0/50	22/100	
#37	1.2	Cu	0/50	0/50	0/50	-	
*38	-	Ni	8/50	4/50	3/50	0/100	
*39	1.5	Cu	8/50	7/50	4/50	9/100	
#40	-	Ni	17/50	12/50	16/50	-	
#41	1.5	Cu	14/50	12/50	13/50	0/100	
#42	-	Cu	15/50	12/50	17/50	0/100	

【0055】(表2)の結果より明らかなように、本発明により、内部電極が薄層化しても電気的導通が確実に得られ、内部構造欠陥が皆無のNi内電積層セラミック

コンデンサを実現することができる。また本発明の請求項において範囲限定をした根拠についても、(表2)より明らかである。つまり、内部電極厚みが0.3 μ mよ

りも薄くなると内部電極自体に連続性が得られず、設計した容量を得ることができない。また $1.0 \mu\text{m}$ よりも厚くなると、端子電極の有無にかかわらず内部構造欠陥が発生することとなるからである。ここで、内部電極の薄層限界が、実施の形態 1 の場合に比べてより薄い側へ移っているのは、蒸着の場合、電極膜中に有機成分を含まないため、素体の焼成時に体積変化を起こしにくいためである。逆に厚くした場合、内部電極層がスクリーン印刷の場合のように網目状になりにくいため、その網目を通して上下の誘電体層がしっかりと内部電極層を挟み込みにくくなり、内部構造欠陥が起こりやすくなる。

【0056】本実施の形態においては、内部電極の形成方法として蒸着を用いたが、スパッタリング法を用いることも可能である。特に、蒸着法は蒸発速度が速いため金属膜の短時間形成が可能であり、望ましい方法であるが、金属膜の材料が合金系の場合は組成変動が起こりやすいため、この場合はスパッタリングを用いることが望ましい。

【0057】また、内部電極のパターニングについては、マスクを使用する方法を記載したが、この方法に限るものではなく、PETフィルム全面に金属膜を蒸着し、その後、エッチングによってパターニングする、あるいは積層転写時に、パターニングできるようにプレス

の金型面を加工するというのも有効な手段である。

【0058】(実施の形態3) まず実施の形態1と同様の方法で、誘電体グリーンシートを作製した。

【0059】次に、電極層を無電解ニッケルメッキによりPETフィルム上に形成した。その方法は、離型処理が施されたPETフィルム上に、所定のパターン状に内部電極に寄与する部分のみに穴をあけたマスクを準備し、フィルムと重ね合わせる。この重ね合わせた2枚組のフィルムのマスク側からパラジウム活性化処理液を塗布し、活性化処理を施す。次に、ヒドラジンあるいはホウ素系の還元剤を用いた無電解ニッケルメッキによりニッケルの金属箔からなる内部電極をPETフィルム上に形成した。

【0060】以下、実施の形態1に示したのと同様の方法で積層セラミックコンデンサを作製し、同様の評価を行った。その結果を(表3)に示した。(表3)において*印を付けたロットは本発明の範囲外のものであり、比較例として記載したものである。また#印を付けたロットは端子電極ペーストを塗布せず焼成したもので、素体だけで焼成した場合の内部構造を確認するために用意したものである。

【0061】

【表3】

内部電極の 焼結後の 平均厚 (μm)	端子電極 の種類	評価項目						備考	
		内部構造欠陥			内部電極と端子電極 の接続性				
		L方向	W方向	端部	中央部	定性的評価	C小車		
#43	0.2	-	0/50	0/50	0/50	-	-		
#44		Ni	0/50	0/50	0/50	不良	48/100		
#45		Cu	0/60	0/60	0/60	不良	100/100		
#46		-	0/50	0/50	0/50	-	-		
#47	0.3	Ni	0/50	0/50	0/50	良好	9/100		
#48		Cu	0/50	0/50	0/50	不良	91/100		
#49		-	0/50	0/50	0/50	-	-		
50	0.5	Ni	0/50	0/50	0/50	良好	3/100		
		Cu	0/50	0/50	0/50	不良	74/100		
#51		-	0/50	0/50	0/50	-	-		
#52	0.7	Ni	0/50	0/50	0/50	良好	1/100		
#53		Cu	0/60	0/60	0/60	不良	44/100		
#54		-	0/50	0/50	0/50	-	-		
#55	1.0	Ni	0/50	0/50	0/50	良好	0/100		
#56		Cu	0/50	0/50	0/50	不良	31/100		
#57		-	0/50	0/50	0/50	-	-		
#58	1.2	Ni	6/60	4/60	3/60	良好	0/100		
#59		Cu	7/50	7/50	9/50	不良	11/100		
#60		-	14/50	13/50	13/50	10/50	-		
#61	1.5	Ni	18/50	11/50	13/50	12/50	0/100		
#62		Cu	16/50	14/50	13/50	13/50	2/100		
#63		-							

【0062】(表3)の結果より明らかなように、本発明により、内部電極が薄層化しても電気的導通が確実に得られ、内部構造欠陥が皆無のNi内電積層セラミックコンデンサを実現することができる。また本発明の請求項において範囲限定をした根拠についても、(表3)より明らかである。つまり、内部電極厚みが0.3 μm よりも薄くなると内部電極自体に連続性が得られず、設計した容量を得ることができない。また1.0 μm よりも厚くなると、端子電極の有無にかかわらず内部構造欠陥が発生することとなるからである。ここで、内部電極の薄層限界が、実施の形態1の場合に比べてより薄い側へ

40 移っているのは、実施の形態2に示した蒸着の場合と同様の理由によるものである。また厚くした場合の結果についても同じである。

【0063】本実施の形態においては、内部電極の形状をパターニングした状態で無電解メッキを行ったが、この方法に限るものではなく、PETフィルム全面に金属膜を無電解メッキにより形成し、その後、エッチングによってパターニングする、あるいは積層転写時に、パターニングできるようにプレスの金型面を加工するというのも有効な手段である。

50 【0064】本実施の形態1から3において、誘電体層

として使用する誘電体材料については、詳しくは記載しなかったが、その理由は、本発明は誘電体材料組成により限定を受けるものではないためである。しかしながら、内部電極層としてNiを用いる場合においては、耐還元性を有する誘電体材料により誘電体層を形成しなければならないことはいうまでもない。

【0065】さらに付け加えるならば、本発明が、薄層高積層品を目的としているため、誘電体材料粉の平均粒径としては、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが望ましく、さらには、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが、信頼性を確保する上でより望ましい。

【0066】また、焼成前の生チップを作製するに際して、面取り工程を、端子電極ペーストを塗布する前に行った。しかし、面取り工程は、端子電極を塗布乾燥した後に行ったとしても問題は起こらないことを確認した。

【0067】また、端子電極ペーストとして、共粉が10重量%のものを用いたが、5重量%から50重量%まで内部電極との接続性を確保できることを確認した。なお範囲限定の根拠は、5重量%以下では内部電極との接続性は問題ないものの、素体との接着性が得られない。また50重量%以上では内部電極が厚くなってしまって接続性が充分に確保できず、電気的特性の中の $\tan\delta$ が悪化するという問題を発生するからである。

【0068】

【発明の効果】本発明により、誘電体層が薄層高積層化

しても、デラミネーション、クラックなどの内部構造欠陥を生じること無く、かつ内外電の接続が充分にされ、設計容量が確実に得られる、信頼性の高い積層セラミックコンデンサを実現することが可能となる。と同時に、本発明の製造方法により、上記の積層セラミックコンデンサを、容易に、かつ高い歩留で製造することが可能となる。

【0069】さらに本発明により、市場の要望である小型大容量、低価格を実現することができ、ひいては電子機器の小型軽量化をも可能にすることができます。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における積層セラミックコンデンサの断面図

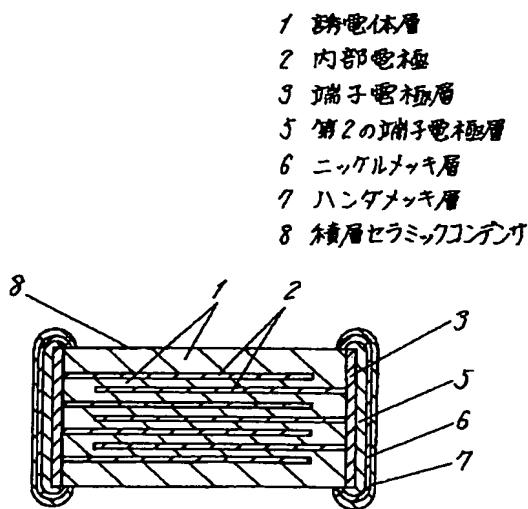
【図2】同焼成前の生チップの断面図

【図3】同端子電極層を塗布して焼成した積層セラミックコンデンサの断面図

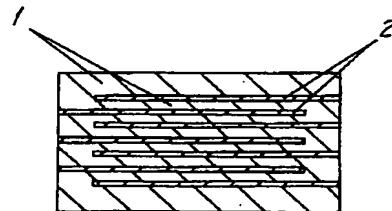
【符号の説明】

- 1 誘電体層
- 2 内部電極
- 3 端子電極層
- 4 焼成後の生チップ
- 5 第2の端子電極層
- 6 ニッケルメッキ層
- 7 ハンダメッキ層
- 8 積層セラミックコンデンサ

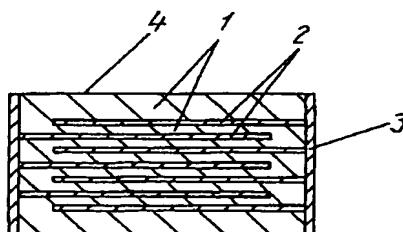
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 田井 伸幸
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 富岡 聰志
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 5E001 AB03 AC03 AC09 AD03 AE02
AE03 AF00 AF06 AH01 AH03
AH07 AH09 AJ01 AJ03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.